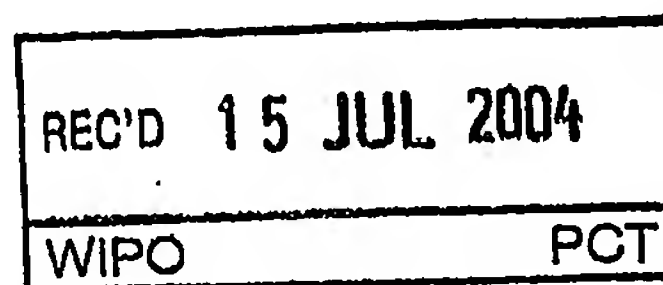


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

19. 06. 2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 28 289.0  
**Anmeldetag:** 23. Juni 2003  
**Anmelder/Inhaber:** Enginion AG, 13355 Berlin/DE  
**Bezeichnung:** Arbeitsmedium für Dampfkreisprozesse  
**IPC:** F 01 K 21/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Juni 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

  
Dzierzon

5

PatentanmeldungEnginion AG, Gustav-Meyer-Allee 25, D-13355 BerlinArbeitsmedium für Dampfkreisprozesse**Technisches Gebiet**

15 Die Erfindung betrifft einen Dampfkreisprozess mit einem Dampferzeuger, in welchem thermische Energie auf ein Arbeitsmedium übertragbar ist und einer Kraftmaschine, in welcher die in dem Arbeitsmedium enthaltene thermische Energie in mechanische Arbeit umwandelbar ist. Die Kraftmaschine kann eine Expansionsmaschine sein, in welcher das Arbeitsmedium unter Leistung von Arbeit entspannt wird.

20 Üblicherweise wird der Dampferzeuger von einem Wärmeübertrager gebildet, durch welchen ein Arbeitsmedium zur Aufnahme von Wärme leitbar ist. Das Arbeitsmedium liegt in Form eines Fluids vor. Das Fluid, beispielsweise Wasser oder Wasserdampf, wird durch einen oder mehrere Kanäle geleitet, der von einem Heißgasstrom umströmt ist. Der Heißgasstrom kann das heiße Rauchgas eines Brenners sein, bei dem Brennstoff  
25 exotherm verbrannt wird. Beim Umströmen der fluiddurchstömten Kanäle wird Wärme auf das Fluid übertragen, wobei dieses verdampft und überhitzt wird. Es hat bei Verlassen des Dampferzeugers ein hohes Druck- und Temperaturniveau in der Größenordnung von einigen hundert °C.

30 In der Expansionsmaschine, zum Beispiel einer Hub- oder Rotationskolbenmaschine, wird das Arbeitsmedium von dem hohen ersten Druckniveau auf ein niedrigeres zweites Druckniveau unter Arbeitsleistung expandiert. Dabei treibt der Kolben eine Welle an,

dient. Das expandierte Fluid wird in einem Kondensator gekühlt und verflüssigt und dem Fluidkreislauf über eine Pumpe erneut zugeführt. Je höher die Druck- und Temperaturdifferenz, um so höher ist der Wirkungsgrad der Anlage.

- 5 Unter einer Expansionsmaschine soll hier jede Kraftmaschine verstanden werden, die mit einem gas- oder dampfförmigen Arbeitsmedium in Phasenwechsel arbeitet. Zu unterscheiden sind davon Kraftmaschinen mit innerer Verbrennung, wie z.B. ein Zweitaktmotor, bei denen ein Brennstoff innerhalb der Kraftmaschine verbrannt wird. Als Arbeitsmedium ist insbesondere Wasserdampf geeignet, der unter Abgabe von Arbeit entspannt wird. Eine Verbrennung findet außerhalb der Kraftmaschine statt, um das Wasser zu verdampfen. Eine nachgeschaltete Kondensatoranordnung dient zur Verflüssigung des expandierten Arbeitsmediums. Typische Temperaturen des Arbeitsmediums liegen bei 550°C für den energiereichen Dampfzustand und 100°C als Kondensationstemperatur.

15

### Stand der Technik

- 20 Ein solcher Dampfkreisprozess ist zum Beispiel aus der DE 10226445 C1 oder der nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE 10229250.7 bekannt. Dort wird ein Kreislauf der eingangs genannten Art beschrieben. Als Arbeitsmedium wird Speisewasser verwendet. Wasser ist problemlos handhabbar, kostengünstig und verfügt über gute thermodynamische Eigenschaften. Das Wasser wird in einem Verdampfer verdampft. Der Dampf wird in einer Rotationskolbenmaschine unter Arbeitsleistung expandiert. Nach der Expansion wird der Dampf in einem Kondensator kondensiert und mittels einer
- 25 Pumpe einem Reservoir zugeführt, aus welchem es für den Kreislauf erneut zur Verfügung steht. Die beschriebene Arbeitsmaschine wird zum Beispiel als Hilfsaggregat in Kraftfahrzeugen eingesetzt. Sie ist daher zeitweise abgeschaltet. Dann kondensiert das gesamte im Kreislauf vorhandene Wasser. Je nach Außentemperatur wird das Hilfsaggregat Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser ausgesetzt. Das
- 30 bedeutet, dass das Speisewasser gefrieren kann. Durch die Volumenausdehnung des Wassers beim Übergang zu Eis am Gefrierpunkt besteht die Gefahr von Frostschäden an der Anlage. Dieses Problem besteht auch bei anderen Anwendungen, sobald Wasser geringen Temperaturen ausgesetzt sind.

Es gibt daher eine Vielzahl von Vorschlägen, mit denen das Einfrieren der Anlage vermieden werden soll. Aus der DE 43 18 480 A1 ist es bekannt, das Speisewasser aus der Anlage zu entfernen, wenn die Temperaturen absinken. Aus der OS 37 44 102 ist es bekannt, eine zusätzliche Umwälzpumpe vorzusehen, die eine Eisbildung verhindern soll. Aus der DE 101 17 102 A1 ist es bekannt eine Zusatzheizung vorzusehen, mit der ein Absinken der Temperatur verhindert werden soll. Alle diese Vorschläge sind konstruktiv aufwendig und mit zusätzlichem Energiebedarf verbunden.

Es ist weiterhin bekannt, dem Wasser der Scheibenwaschanlage in Kraftfahrzeugen Alkohol zuzusetzen. Weiterhin ist es bekannt, dem Wasser des Kühlkreislauf von Kraftfahrzeugen Glykole, zum Beispiel Ethylenglykol, Propylenglykol oder Diethylenglykol zuzusetzen. Diese Zusätze erniedrigen den Gefrierpunkt des Wassers, wodurch es auch bei Temperaturen unter 0°C flüssig bleibt.

Die Beimischung der bekannten Frostschutzmittel zu dem Speisewasser in einem Dampfkreisprozess der eingangs genannten Art ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Das Speisewasser in einem solchen Kreisprozess erreicht sehr hohe Temperaturen. Bei diesen Temperaturen sind die bekannten Frostschutzmittel thermisch nicht mehr stabil. Alkane zersetzen bei etwa 330°C bis 360°C. Alkohole zersetzen bei etwa 140°C bis 340°C. Ester zersetzen bei 180°C bis 320°C. Ihr Einsatz würde zur Zersetzung der Frostschutz-Verbindungen führen und die Zersetzungsprodukte würden unerwünschte Ablagerungen und Korrosion bewirken. Die Beschränkung der oberen Arbeitstemperatur des Dampfkreisprozesses hingegen ist mit einer Verschlechterung des Wirkungsgrades verbunden.

Unter dem Begriff organische Rankine-Prozesse (ORC-Prozesse) sind Dampfkreisprozesse bekannt, die mit organischen Arbeitsmediumn arbeiten. Diese Dampfkreisprozesse arbeiten bei niedrigeren Temperaturen. In der Geothermie werden beispielsweise nur selten Temperaturen oberhalb von 200°C erreicht. Gleiches gilt, wenn in einem Verbrennungsprozess die Restwärme aus den Abgasen noch genutzt wird.

Durch die geringe, maximal mögliche Temperaturdifferenz zwischen Dampf und Kondensat ist bei der Verwendung von Speisewasser als Arbeitsmedium der Wirkungsgrad gering. Daher wird bei solchen Anlagen das Wasser durch ein organisches Arbeitsmedium ersetzt. Die zum Beispiel in der DE 100 29 732 A1 verwendeten organischen Arbeitsmedium haben einen geringeren Siedepunkt, der im Bereich von 70°C bis 90°C liegt. Als Arbeitsmedium sind Verbindungen aus den Klassen der Fluorkohlenwasserstoffe oder Alkane bekannt. Durch ihre Verwendung wird die Kondensationstemperatur erniedrigt und die Temperaturdifferenz zwischen Dampf und Kondensat vergrößert, was mit einem verbesserten Wirkungsgrad verbunden ist. Die Temperaturdifferenz und damit der theoretische Wirkungsgrad ist aber weiterhin kleiner als bei einem mit Wasser betriebenen Kreisprozess.

Aus der DE 34 20 293 ist die Verwendung bizyklischer Kohlenwasserstoffe als Arbeitsfluide bekannt. Diese weisen eine ähnliche Temperaturdifferenz bei einem insgesamt höheren Temperaturniveau auf.

### Offenbarung der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, einen Dampfkreisprozess zu schaffen, der bei hohem Wirkungsgrad ohne zusätzlichen Energiebedarf frostsicher arbeitet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass das Arbeitsmedium wenigstens eine heterozyklische Verbindung, insbesondere eine heterozyklische aromatische Verbindung enthält. Durch den Zusatz dieser Verbindungen kann weiterhin bei hohen Temperaturen und mit Wasser gearbeitet werden. Der Gefrierpunkt wird jedoch soweit herabgesetzt, dass die Anlage auch bei Temperaturen unterhalb 0 °C arbeiten kann. Je nach gewünschtem Gefrierpunkt kann dann mehr oder weniger zugesetzt werden. Vorzugsweise ist das Arbeitsmedium ein Gemisch, welches Wasser und heterozyklische aromatische Verbindungen enthält, wobei das Wasser in einer Menge zwischen 5 und 95 Gew.-% und die heterozyklischen Verbindungen in einer Menge zwischen 5 und 95 Gew.-% vorliegen.



Die meisten heterozyklischen Verbindungen sind im Gegensatz zu einfachen aromatischen Verbindungen gut mit Wasser mischbar und erlauben daher bei Bedarf auch höhere Konzentrationen an zugesetzten Substanzen. Sie weisen eine hohe thermische Stabilität und Dauerhaltbarkeit auf. Das bedeutet, dass sie sich bei den hohen  
5 Temperaturen in der Dampfphase nicht zersetzen. Dadurch werden Ablagerungen vermieden.

10 Wenn Verbindungen ausgewählt werden, deren Siedepunkt in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Wasser liegt, wird eine Entmischung im Verdampfer oder Kondensator des Kreisprozesses mit der damit verbundenen verringerten Wirksamkeit vermieden. Auch führt ein zu geringer Siedepunkt des Arbeitsfluids zu Problemen bei der Kondensation. Ein zu hoher Siedepunkt verringert die Temperaturdifferenz zwischen Dampf und Kondensat. Das bedeutet gleichzeitig, dass sich der Wirkungsgrad verringert.

15 Das heterozyklische Atom ist vorzugsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel. Das Arbeitsmedium enthält in einer besonders bevorzugten Ausgestaltung 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, Pyridin, Pyrrol und/oder Pyridazin als heterozyklische Verbindung. Diese haben geeignete Siedepunkte und sind bis zu sehr hohen Temperaturen thermisch stabil. Alternativ können auch Perfluorkohlenwasserstoffe mit Zersetzungstemperaturen  
20 zwischen 420°C und 480°C eingesetzt werden. Diese haben jedoch einen negativen Effekt auf die Ozonschicht der Erde (Treibhauseffekt) und sind daher aus nicht-technischen Gründen nicht besonders geeignet.

25 Durch den Zusatz heterozyklischer Verbindungen zu Wasser wird die Viskosität der Mischungen gegenüber den reinen Substanzen erhöht. Das Arbeitsmedium kann daher gleichzeitig als Schmierstoff für die beweglichen Teile des Motors, insbesondere der Kolben und/oder Lagerungen, verwendet werden. Ein solches selbstschmierendes Arbeitsmedium hat den wesentlichen Vorteil, dass auf klassische Schmiermittel verzichtet werden kann. Das bedeutet, dass Ölwechsel, Reinigung des Arbeitsmediums  
30 von mitgerissenen Schmieröltröpfchen und dergleichen nicht erforderlich sind.

Das Arbeitsmedium kann zusätzlich ein oder mehrere mit Wasser mischbare Polymere, zum Beispiel Polyethylenglykol oder Terphenyl, tensidische und/oder sonstige

organische Schmierstoffe enthalten. Der Zusatz solcher Verbindungen kann sinnvoll sein, wenn die selbstschmierende Wirkung der Mischung aus Speisewasser und heterozyklischen Verbindungen nicht ausreichend ist.

- 5 Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche. Ein Ausführungsbeispiel ist nachstehend näher erläutert.

### Beschreibung des Ausführungsbeispiels

- 10 In Fig.1 ist schematisch der Dampfkreisprozess 10 einer Rotationskolben-  
Expansionsmaschine 10 dargestellt. Der Dampfkreisprozess umfasst eine  
Expansionsmaschine 14 und einen Durchlaufdampferzeuger 12. Der  
Durchlaufdampferzeuger 12 ist mit dem heißen Rauchgas eines Brenners beaufschlagt.  
Der Kreisprozess umfasst weiterhin eine drehzahlregelbare Speisewasserpumpe 16 und  
15 einen Kondensator 18. Der Durchlaufdampferzeuger 12 ist von Arbeitsmedium in Form  
von Speisewasser bzw. Speisewasserdampf mit einigen Zusätzen durchflossen. Das  
Arbeitsmedium steht dabei unter einem erhöhten Druck, welcher von einer Pumpe 16  
erzeugt wird. Dem Wasser oder Wasserdampf wird eine Wärmemenge  $\Phi_H$  aus dem  
Rauchgas zugeführt. Dadurch wird der Wasserdampf stark überhitzt, d.h. auf eine hohe  
20 Temperatur und ein höheres Druckniveau gebracht. Die innere Energie steigt. In einer  
Rotationskolbenmaschine 14 wird der Wasserdampf entspannt. Dabei sinkt der Druck  
wieder auf ein niedrigeres Druckniveau. Bei dieser Entspannung wird Arbeit frei. Der  
entspannte Wasserdampf wird dann einem Kondensator 18 zugeführt, in welchem er  
kondensiert wird, damit das Wasser für den Kreisprozess weiter zur Verfügung steht.  
25 Dabei wird die Wärmemenge  $\Phi_c$  frei, die zum Beispiel für Wärmezwecke genutzt werden  
kann. Das kondensierte Wasser wird erneut der Pumpe 16 zugeführt.

Das Arbeitsmedium ist ein Gemisch aus 10 Gew.-% Wasser, 89 Gew.-% 2-Methylpyridin mit der Formel:

und 1 Gew.-% Polyethylenglykol. Diese Mischung siedet bei einer Temperatur von etwa 95°C. Sie ist bis zu einer Temperatur oberhalb von 400°C thermisch stabil. Es kann also bei einer großen Temperaturdifferenz zwischen Dampf und Kondensat gearbeitet werden, wodurch ein hoher Wirkungsgrad erreicht wird.

5

Das Arbeitsmedium gefriert bei einer Temperatur unterhalb von -40°C. Der Kreisprozess kann also auch in Anlagen im Freien eingesetzt werden, die nicht kontinuierlich arbeiten, wie dies zum Beispiel bei Kraftfahrzeugantrieben oder Hilfsaggregaten für Kraftfahrzeuge der Fall ist.

10

In Fig.2 ist ein Graph dargestellt, der den Verlauf der Gefrierpunkttemperatur über dem Anteil an 2-Methylpyridin darstellt. Man erkennt deutlich, dass der Gefrierpunkt oberhalb eines Anteils von etwa 60 Gew.-% stark abfällt. Je nach erwarteter minimaler Umgebungstemperatur kann entsprechend der Anteil des zugesetzten 2-Methylpyridins eingestellt werden.

15



5

**Patentansprüche**

1. Dampfkreisprozess mit einem Dampferzeuger, in welchem thermische Energie auf ein Arbeitsmedium übertragbar ist und einer Kraftmaschine, in welcher die in dem Arbeitsmedium enthaltene thermische Energie in mechanische Arbeit umwandelbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Arbeitsmedium wenigstens eine heterozyklische Verbindung, insbesondere eine heterozyklische aromatische Verbindung enthält.
- 15 2. Dampfkreisprozess nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Arbeitsmedium ein Gemisch ist, welches Wasser und heterozyklische aromatische Verbindungen enthält, wobei das Wasser in einer Menge zwischen 5 und 95 Gew.-% und die heterozyklischen Verbindungen in einer Menge zwischen 5 und 95 Gew.-% vorliegen.
- 20 3. Dampfkreisprozess nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Arbeitsmedium zusätzlich ein oder mehrere mit Wasser mischbare Polymere, tensidische und/oder sonstige organische Schmiermittel enthält.
- 25 4. Dampfkreisprozess nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Arbeitsmedium 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, Pyridin, Pyrrol und/oder Pyridazin als heterozyklische Verbindung enthält.
- 30 5. Dampfkreisprozess nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer Polyethylenglykol oder ein Polyphenyl, insbesondere Terphenyl ist.

6. Verwendung von heterozyklischen aromatischen Verbindungen, insbesondere 2-Methylpyridin, in einem Arbeitsmedium für Dampfkreisprozesse nach einem der vorgehenden Ansprüche.

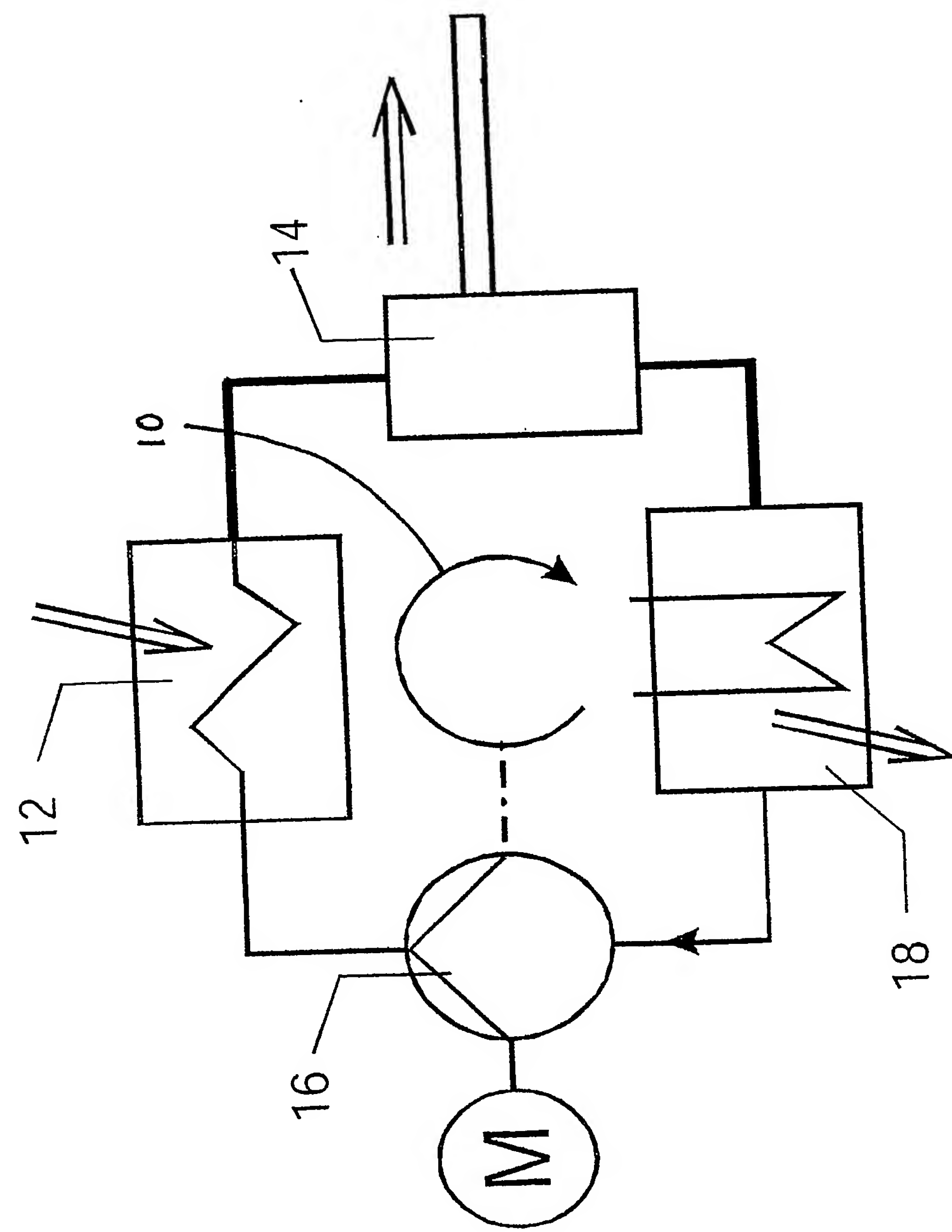


Fig.1

Abhängigkeit des Gefrierpunktes einer Mischung von Wasser / 2-Methylpyridin vom  
Mischungsverhältnis

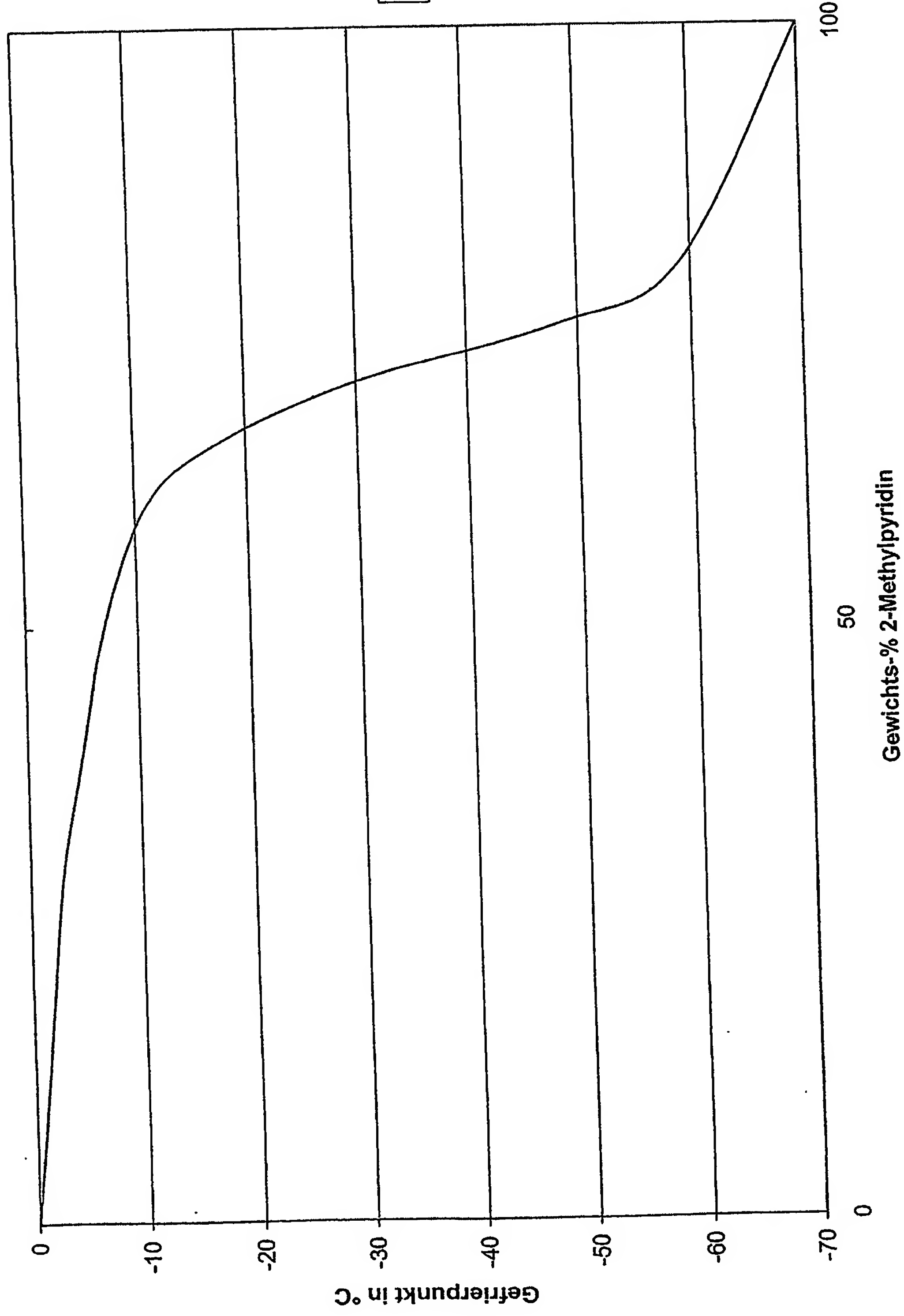


Fig. 2

— Gefrierpunkt in °C

5

### Zusammenfassung

Ein Dampfkreisprozess mit einem Dampferzeuger, in welchem thermische Energie auf ein Arbeitsmedium übertragbar ist und einer Kraftmaschine, in welcher die in dem Arbeitsmedium enthaltene thermische Energie in mechanische Arbeit umwandelbar ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass das Arbeitsmedium wenigstens eine heterozyklische Verbindung, insbesondere eine heterozyklische aromatische Verbindung, zum Beispiel 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, Pyridin, Pyrrol und/oder Pyridazin enthält. Das Arbeitsmedium kann zusätzlich ein oder mehrere mit Wasser mischbare Polymere, zum Beispiel Polyethylenglykol oder ein Polyphenyl, insbesondere Terphenyl, tensidische und/oder sonstige organische Schmiermittel enthalten.

(Fig.1)



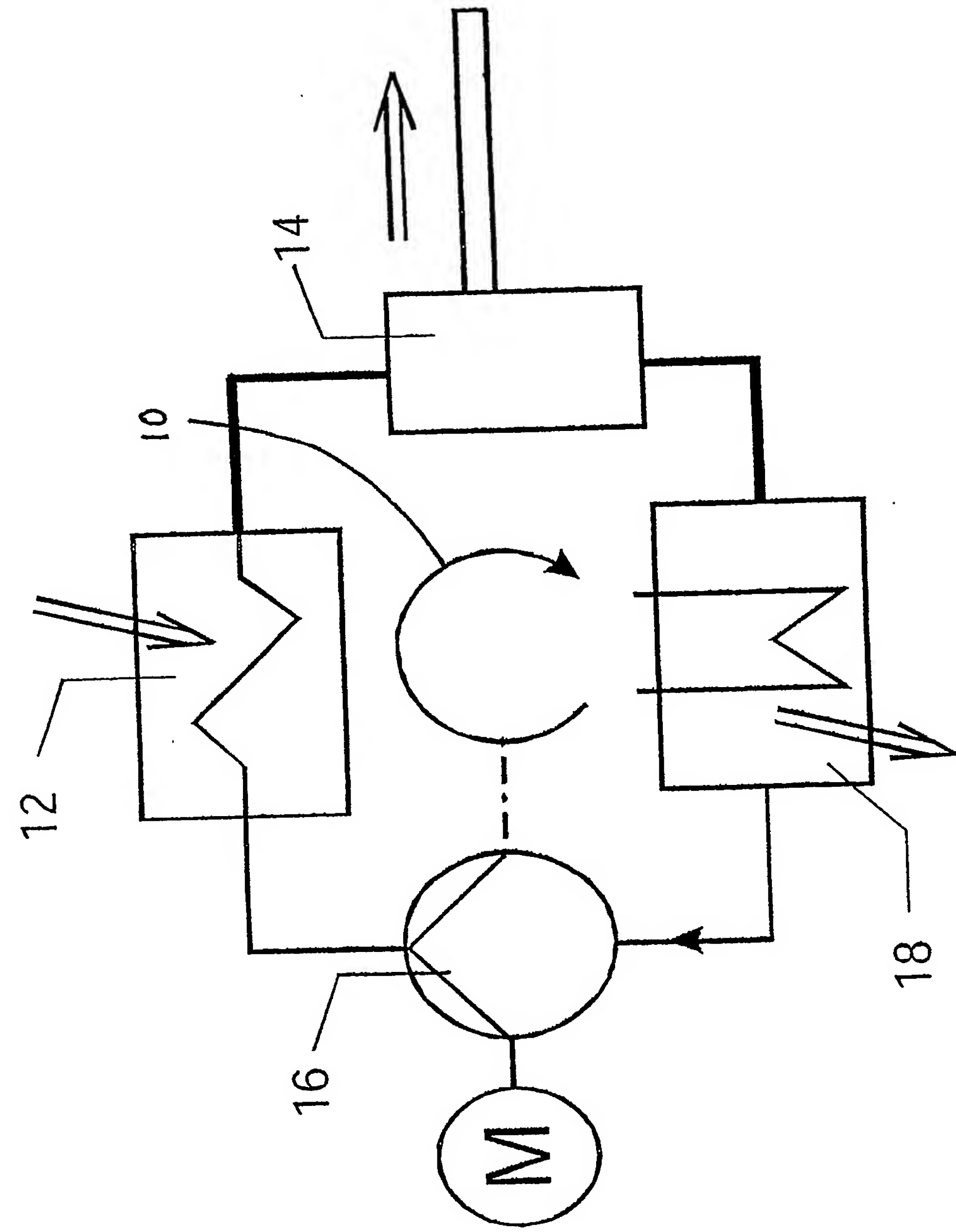


Fig.1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**